

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AV

(11)Publication number : 2001-154362

(43)Date of publication of application : 08.06.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F220/22

H01L 21/027

(21)Application number : 11-338701

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : TSUTSUMI KENTARO

OTANI MITSUTAKA

MAEDA KAZUHIKO

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition usable for laser light in the vacuum ultraviolet region as a positive type resist composition containing an acrylic resin whose solubility to an alkaline aqueous solution is varied by the action of an acid and further containing an acid generating agent.

SOLUTION: A polymer containing an acrylic ester or methacrylic ester unit whose ester moiety is a group having a fluorine atom as a constituent unit is used as the acrylic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3672780

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-22574

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.11.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-154362

(P2001-154362A)

(43) 公開日 平成13年6月8日 (2001.6.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) | |
|---------------------------|-------|----------------|-------------|-----------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 220/22 | | C 0 8 F 220/22 | | 4 J 1 0 0 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-338701

(22) 出願日 平成11年11月29日 (1999. 11. 29)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 堤 憲太郎

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 大谷 充孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂および酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物において、真空紫外領域のレーザー光に使用するポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アクリル系樹脂として、構成単位として、フッ素原子を有する基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を含む重合体を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂および酸発生剤を含むポジ型レジスト組成物において、アクリル系樹脂が、構成単位として、フッ素原子を有する基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を含む重合体であることを特徴とする真空紫外領域のレーザー用ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 アクリル系樹脂が、構成単位として、エステル部位が含フッ素アルキル基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 アクリル系樹脂が、構成単位として、エステル部位がヘキサフルオロイソプロピル基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 アクリル系樹脂が、構成単位として、エステル部位がヘプタフルオロイソプロピル基からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 アクリル系樹脂が、構成単位として、環状構造を有し且つフッ素原子を有するエステル部位からなるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位を含むことを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 アクリル系樹脂が、トリフルオロメチル基が重合性二重結合に直接結合した化合物に由来する単位を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 アクリル系樹脂が、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)イタコネートに由来する単位を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 アクリル系樹脂が、 α 、 α -ビス(トリフルオロメチル)ベンジル基含有のアクリル酸又はメタクリル酸エステルに由来する単位を有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項1乃至8の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 真空紫外領域のレーザーがF₂エキシマレーザであることを特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂および酸発生剤を含むポジ型レジスト組成物において、アクリル系樹脂が、構成単位として、フッ素原子を含有したエステル部位を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を含む重合体であって、該レジスト組成物を基

板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に1nm帯〜190nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行った後、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項12】 露光光が、Xe₂エキシマレーザ光、F₂エキシマレーザ光、Kr₂エキシマレーザ光、ArKrエキシマレーザ光、Ar₂エキシマレーザ光又は軟X線であることを特徴とする請求項11に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポジ型レジスト組成物に関し、より詳しくは、真空紫外領域(VUV)レーザー特にF₂エキシマレーザ光に対して透明性が高く、かつ高感度な化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子や液晶素子などの製造においては、化学増幅型レジスト組成物が使用されるようになってきた。この化学増幅型レジスト組成物は、活性エネルギー線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物すなわち酸発生剤の使用量が少なくてよいという利点を有している。

【0003】この化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、これらは、一般に、酸発生剤と、発生する酸の作用により塩基性水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分を基本成分としている。

【0004】これまで、化学増幅型レジストの被膜形成成分(樹脂成分)としては、KrFエキシマレーザ光(248nm)に対して透明性の高いポリヒドロキシシチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが、主として用いられてきた。

【0005】一方、半導体素子の微細化がますます進み、それに伴って、KrFエキシマレーザ光(248nm)を用いたプロセスから、ArFエキシマレーザ光(193nm)を用いたプロセスに移行し始めている。このArFエキシマレーザ光を用いたプロセスでは、前記ポリヒドロキシシチレンのようなベンゼン環を有する樹脂では、透明性が不十分であって、ほとんど使用不能であるため、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル系樹脂(特開平4-39665号公報)、メントールのようなテルペノイド骨格を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル樹脂(特開平8-82925号公報)などエステル部に脂環式炭化水素基を導入したものが提案されている。

【0006】しかしながら、半導体の進歩にともなって

さらに微細化を追求する必要性から、ArFエキシマレーザーより短波長レーザーであるVUVレーザー特にF₂エキシマレーザーを用いたプロセスが求められるようになってきた。ところが、上記ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂やアクリル樹脂では、F₂エキシマレーザー（波長157nm）等の真空紫外波長域では透明性が不十分であって、ほとんど使用不能である。したがって、半導体の進展のためにこの157nm以下の短波長域で透明性の高い新たなレジスト用樹脂が早急に必要になっている。一般的にパーフルオロ化合物はこの波長でも透明性が高いことが知られているが、これらのパーフルオロ化合物は一般的にレジスト技術で使用されている有機溶媒に不溶であることから、事実上使用できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、VUV光、特にF₂エキシマレーザー光に対する透明性が高く、かつ高感度であり、さらに有機溶媒に対する十分な溶解性を有する樹脂を見いだすことで化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することを目的となされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、VUV光、特にF₂エキシマレーザーに感応する、優れた性質を有するポジ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、露光により予め添加された酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂として、エステル基が完全にまたは部分的にフッ素化されたアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを用いて得られた重合体を用いることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂および酸発生剤（B）を含有するポジ型レジスト組成物において、アクリル系樹脂が、構成単位として、フッ素原子を有する基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を含む重合体（A）であることを特徴とする真空紫外領域のレーザー用ポジ型レジスト組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明組成物において、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するアクリル系樹脂とは、活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸によりアルコキシカルボニル基が加水分解されカルボキシル基に変化することでアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになるアクリル樹脂をいう。

【0011】本発明において使用するフッ素原子を有す

る基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル重合体（A）は、例えばそのエステル部位がパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基またはアルキル基を置換基として有することもある炭素数1から20程度の含フッ素アルキル基、エステル部位に環状構造を有する単位であって、その環状構造が例えば含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを少なくとも共重合単位として有するアクリル樹脂である。またエステル部位が含フッ素の1-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。

【0012】そのような単位のうち特に代表的なものを単体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-n-ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-n-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-n-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。またこれらの化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0013】本発明の組成物において、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性を効率的に変化させる目的のためには上に例示されたようなエステル部位に含フッ素イソプロピル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルに基づく単位がより望ましく、また、耐ドライエッチング性を向上させる目的のためにはエステル部位の環状構造にフッ素原子を有するフッ素系化合物に基づく単位が好ましく採用される。

【0014】さらに本発明にかかるアクリル系樹脂を形成するために使用できる単体としては含フッ素アクリル酸エステルまたは含フッ素メタクリル酸エステルと共重合可能であれば制限なく使用可能であるが、VUV波長での透明性をより高める目的で、3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン（ヘキサフル

オリソブテン)、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロプロペンなどのトリフルオロメチル基が重合性二重結合に直接結合した化合物、またビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル)イタコネートの様な1分子に4つのトリフルオロメチル基を有する重合性化合物、さらに α 、 α -ビス(トリフルオロメチル)ベンジル基含有化合物が好適に使用できる。

【0015】また、その他公知のアクリル樹脂に通常用いられている以下の様な化合物も適宜使用可能である。例えばメチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、塩化ビニル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類などがある。この際、部分的に塩素やフッ素などのハロゲンで置換されていても良い。さらにアルコキシシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステルも使用できる。

【0016】また、耐ドライエッチング性、密着性、塗布均一性、溶剤溶解性を高いレベルでバランスさせるために、フッ素原子を有する基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位を30モル%以上の範囲で含む単体重合体または共重合体とするのがより有利であり、その際には化学増幅型のポジ型レジストで用いられている公知の耐ドライエッチング性を向上させ得る基又は酸解離性のアルカリ性水溶液に対する溶解抑制基によりカルボキシル基が保護されたアクリル酸又はメタクリル酸；例えば α -ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレートなど、またアルカリ性水溶液への可溶

性を付与するためのエチレン性不飽和カルボン酸；例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが使用できる。

【0017】以上に挙げられた各種の単体から目的とするフッ素原子を有する基をエステル部位とするアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル重合体(A)を得るには、前記含フッ素(メタ)アクリル酸エステルを10~100重量部、好ましくは30~100重量部とその他の反応成分0.1~70重量部とを、これら全反応成分の合計量が100重量部となるように共重合させればよい。

【0018】含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの使用量が10重量部未満の場合には真空紫外領域の光透過率が不十分である。

【0019】そして、本発明にかかる重合体(A)を調製するには、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始剤の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作でおこなえばよい。

【0020】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、 α -ブチルパーオキシビバレート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0021】重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。またこれらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。

【0022】このようにして得られる本発明にかかる重合体(A)の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿過または減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0023】そして、得られる本発明にかかる重合体(A)の数平均分子量としては、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000の範囲が適切である。

【0024】本発明組成物に用いられる光酸発生剤(B)については特に制限はなく、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられるものの中から、任意のもの

を選択して使用することができる。このような酸発生剤の例としては、以下に示すものがある。

【0025】ビススルホニルジアゾメタン類；例えばビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0026】ニトロベンジル誘導体類；例えばp-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジルなど。

【0027】スルホン酸エステル類；例えばピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリシレートなど。

【0028】オニウム塩類；例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなど。

【0029】ベンゾイントシレート類；例えばベンゾイントシレート、 α -メチルベンゾイントシレートなど。

【0030】ハロゲン含有トリアジン化合物類；例えば2-(4-メトキシフェニル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレートなど。

【0031】シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類；例えば、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド

ド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-クロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-チエン-2-イルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-ベンジルシアニド、 α -[(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -[(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニル]アセトニトリル、 α -(トシルオキシイミノ)-4-チエニルシアニドなどの特開昭60-65072号公報に記載の公知のオキシムスルホネートなどがある。

【0032】また、その他のオキシムスルホネート化合物の例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(イソプロピルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(n-ブチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリルなどが挙げられる。

【0033】さらに、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメ

チルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの酸発生剤の中では、オニウム塩類及びシアノ基含有オキシムスルホネート化合物が好ましい。

【0034】本発明組成物においては、酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その含有量は、樹脂成分100重量部に対して、通常0.5~20重量部の範囲で選ばれる。この量が0.5重量部未満では像形成性が不十分であるし、20重量部を超えると均一な溶液が形成されにくく、保存安定性が低下する傾向がみられる。

【0035】本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒、フロン、代替フロン、パーフルオロ化合物、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールなどのフッ素系溶剤、塗布性を高める目的で高沸点弱溶剤であるターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒などが使用可能である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0036】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、クエンチャー、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

【0037】本発明のポジ型レジスト組成物は、1nm帯~190nm帯の波長を持つ露光光に適し、そのような露光光として、具体的には、Xe₂エキシマレーザ

光、F₂エキシマレーザ光、Kr₂エキシマレーザ光、ArKrエキシマレーザ光、Ar₂エキシマレーザ光又は軟X線などが挙げられ、特にF₂エキシマレーザ光に好適である。

【0038】本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに露光装置などにより、エキシマレーザ光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば0.1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

【0039】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、化学増幅型であって、VUV光、特にF₂エキシマレーザ光に対して透明性が高く、かつ高感度な化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

【0040】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0041】〔実施例1〕2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(3FMA)16.5g、t-ブチルメタクリレート(t-BuMA)2.7g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)0.8g、t-ブチルパーオキシビバレート(t-BuPPV)0.11g、酢酸ブチル30gを内容積100mLのステンレス鋼製容器に採取し、脱気-窒素置換を3回繰り返した後に容器を密封し、60℃の恒温水槽にて20時間重合を行った。重合終了後、内容物を大量のヘキサンに注いで固体を得た。次いでこれをアセトンに溶解し、ヘキサンで再沈殿して精製重合体14gを得た。

【0042】得られた重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトフィーにより、ポリスチレンを標準試料としてテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として測定したところ、数平均分子量(M_n)3.2万、重量平均分子量(M_w)6.0万であった。

【0043】〔実施例2~9、および比較例1〕単量体の種類と量、開始剤および溶媒の量などを表1に示す処方で実施例1と同様に反応を行い重合体を得た。得られた重合体の物性を表1に示す。

【0044】

【表1】

| | 実施例 | | | | | | | | | 比較例 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 1 |
| 3FMA | 16.5g | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6FIPMA | — | 20.0g | 7.8g | 8.5g | — | — | — | 4.0g | 6.5g | — |
| 6FIPA | — | — | — | 0.7g | — | — | 12.0g | — | — | — |
| 7FMA | — | — | — | — | 5.0g | — | — | — | — | — |
| 17FMA | — | — | — | — | — | 5.0g | — | — | — | — |
| HFIB | — | — | — | — | — | — | 6.0g | — | — | — |
| bis-6FIP-1 | — | — | — | — | — | — | — | 4.0g | — | — |
| 6FCMA | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.3g | — |
| t-BuMA | 2.7g | — | 0.8g | 0.6g | 4.4g | 2.2g | — | — | — | — |
| t-BuA | — | — | — | — | — | — | 6.5g | — | — | — |
| CHMA | — | — | 0.8g | — | — | — | — | 2.0g | — | — |
| ADMA | — | — | — | — | — | 2.2g | — | — | — | — |
| HEMA | 0.8g | — | 0.4g | — | 0.4g | 0.4g | — | — | — | — |
| MAA | — | — | 0.2g | 0.2g | 0.2g | 0.2g | — | — | 0.2g | — |
| AA | — | — | — | — | — | — | 0.5g | — | — | — |
| MMA | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 20.0g |
| t-BuPPY | 0.11g | 0.07g | 0.04g | 0.04g | 0.05g | 0.04g | 0.13g | 0.03g | 0.04g | 0.17g |
| 酢酸ブチル | 30g | 30g | 40g | 40g | 40g | 40g | 25g | 40g | 40g | 30g |
| 収量 | 14g | 15g | 7g | 7g | 7g | 8g | 17g | 6g | 7g | 16g |
| 分子量 | 3.2/ | 2.5/ | 2.4/ | 2.8/ | 2.4/ | 3.0/ | 0.5/ | 1.3/ | 2.5/ | 2.5/ |
| Mn/Mw (万) | 6.0 | 4.1 | 4.0 | 5.1 | 4.1 | 6.2 | 1.1 | 2.8 | 5.2 | 4.8 |
| 溶解性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 157nm透明性 | 60% | 68% | 53% | 81% | 55% | 62% | 68% | 62% | 51% | 20% |

【0045】

3FMA: 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート

6FIPMA: 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート

6FIPA: 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート

7FMA: ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート

17FMA: 1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-n-デシルメタクリレート

HFIB: 3,3,3-トリフルオロ-2,2,2-トリフルオロメチルプロペン

bis-6FIP-I: ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル)イタコネート

6FCMA: α, α -ビス(トリフルオロメチル)ベンジルメタクリレート

t-BuMA: t-ブチルメタクリレート

t-BuA: t-ブチルアクリレート

CHMA: シクロヘキシルメタクリレート

ADMA: アダマンチルメタクリレート

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA: メタクリル酸

AA: アクリル酸

MMA: メタクリル酸メチル

t-BuPPV: t-ブチルパーオキシビバレート

溶解性: 重合体がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、シクロヘキサノン酢酸ブチルのい

れかに室温で5g/溶媒100g以上溶解する場合可溶(○)、これらの何れの溶媒にも不溶(×)。

【0046】157nm透明性: 膜厚1000オングストロームの膜を真空紫外分光器で測定。

【実施例10】以下、本発明のポジ型レジスト組成物を用いるパターン形成方法の実施例について、図1(a)～(b)を参照しながら説明する。

【0047】まず、ポジ型レジスト組成物として、実施例3で得られた含フッ素アクリル樹脂をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、8重量%溶液を作製した。さらに酸発生剤としてみどり化学製トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPS105)を含フッ素アクリル樹脂100重量部に対して1重量部の割合で混合し、レジスト溶液を調製した。

【0048】次いで、図1(a)に示すように、スピナーを用いて前記レジスト溶液を半導体基板1上に回転塗布し、110℃で60秒間ブリベークしたところ、3000オングストロームの膜厚のレジスト膜2が得られた。ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜2はアルカリ難溶性である。次に、図1(b)に示すように、レジスト膜2に対して所望のパターンを描いたマスク3を介して、157nmのF₂エキシマレーザー光4を照射して密着露光を行った。次に、図1(c)に示すように、半導体基板1ひいてはレジスト膜2をホットプレート5により110℃で60秒間加熱した。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、ベース樹脂がF₂エキシマレーザー光4によって酸発生剤

から発生した酸により分解するため、アルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜2の未露光部2bはアルカリ現像液に対して難溶性のままである。次いで、レジスト膜2に対して、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、30秒間水洗した。その結果、レジスト膜2の露光部2aのみ現像され、図1(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなる矩形な形状の0.20 μm 線幅のレジストパターン6が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(b)は、本発明の実施の形態に係るバ*

* ターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

1 半導体基板

2 レジスト膜

2a 露光部

2b 未露光部

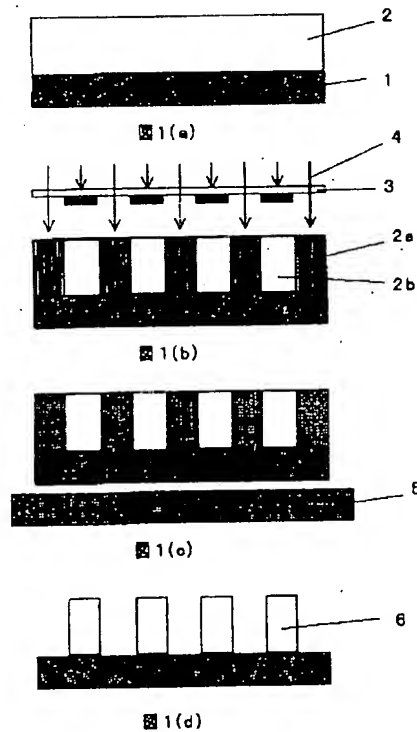
3 マスク

4 F_2 エキシマレーザー光

5 ホットプレート

10 6 レジストパターン

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町1-3-7 セン
トラル硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC05
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB14 CB41 CC03 FA17
4J100 AC27Q AC43Q AL03Q AL04Q
AL08P AL46Q AM15Q BB07P
BB17P BB17Q BC04P BC43P
CA01 CA04 DA01 FA03

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive-resist constituent of a chemistry magnification mold with it in more detail about a new positive-resist constituent to vacuum-ultraviolet field (VUV) laser, especially F2 excimer-laser light. [high and transparency and] [high sensitivity]

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a chemistry magnification mold resist constituent has come to be used in manufacture of a semiconductor device, a liquid crystal device, etc. This chemistry magnification mold resist constituent is a resist using the catalysis of the acid generated by the exposure of an activity energy line, has high sensibility and definition and has the advantage that there may be little amount of the compound used, i.e., an acid generator, which generates an acid by the exposure of an activity energy line.

[0003] There are two types of these chemistry magnification mold resists, a positive type and a negative mold, and, generally these make the fundamental component the coat formation component from which the solubility over a basic water solution changes with an acid generator and operations of the generated acid.

[0004] What protected polyhydroxy styrene with high transparency and its hydroxyl group by the dissolution control radical of acid dissociation nature to KrF excimer laser light (248nm) as a coat formation component (resinous principle) of a chemistry magnification mold resist has so far been used mainly.

[0005] On the other hand, detailed-ization of a semiconductor device progresses increasingly and is beginning to shift to the process using ArF excimer laser light (193nm) from the process using KrF excimer laser light (248nm) in connection with it. In the process using this ArF excimer laser light, in the resin which has the benzene ring like said polyhydroxy styrene, since transparency is inadequate and use is almost impossible, what introduced the alicyclic hydrocarbon radical into the ester section, such as acrylic resin (JP,4-39665,A), for example, the acrylic ester system resin which has an adamantane frame in the ester section, such as polymethylmethacrylate, an acrylic acid which has a terpenoid frame like menthol, or methacrylic ester resin (JP,8-82925,A), is proposed.

[0006] However, the process using the VUV laser, especially F2 excimer laser which are short wavelength laser has come to be searched for from ArF excimer laser from the need of investigating detailed-ization further with the advance of a semi-conductor. However, the transparency of the resin and acrylic resin which have the benzene ring like the

above-mentioned polyhydroxy styrene is inadequate in vacuum-ultraviolet wavelength regions, such as F2 excimer laser (wavelength of 157nm), and use is almost impossible. Therefore, the new resin for resists with high transparency is immediately needed in this short wavelength region 157nm or less for progress of a semi-conductor. Generally, although it is known that a perfluoro compound has high transparency also on this wavelength, these perfluoro compounds cannot be used for the organic solvent currently generally used with the resist technique as a matter of fact from an insoluble thing.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the basis of such a situation, and VUV light and its transparency over F2 excimer-laser light are especially high, and it is high sensitivity, and is made by finding out the resin which has sufficient solubility over an organic solvent further for the purpose of offering the positive-resist constituent of a chemistry magnification mold.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly this invention persons developing VUV light and the positive-resist constituent which induces especially F2 excimer laser and which has the outstanding property, As acrylic resin from which the solubility over an alkaline water solution changes with operations of the acid generated from the acid generator beforehand added by exposure By using the polymer with which the ester group was obtained using the acrylic ester or methacrylic ester fluorinated completely partially, it came to complete this invention for the ability of that purpose to be attained based on a header and this knowledge.

[0009] That is, this invention is the positive-resist constituent for laser of the vacuum-ultraviolet field characterized by being a polymer (A) including the acrylic ester or the methacrylic ester unit to which acrylic resin makes an ester part the radical which has a fluorine atom as a configuration unit in the positive-resist constituent containing the acrylic resin and the acid generator (B) from which the solubility over an alkaline water solution changes with operations of an acid.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The acrylic resin from which the solubility over an alkaline water solution changes with operations of an acid in this invention constituent means the acrylic resin in which solubility comes to be shown to an alkaline water solution by an alkoxy carbonyl group being hydrolyzed with the acid generated from the acid generator, and changing to a carboxyl group by having been insoluble or refractory in the alkaline water solution, and having irradiated the activity energy line, before an activity energy line is irradiated.

[0011] The acrylic ester or the methacrylic ester polymer (A) which makes an ester part the radical which has the fluorine atom used in this invention That the ester part has a perfluoroalkyl radical, a fluoro alkyl group, or an alkyl group as a substituent For example, about [a certain carbon number 1 to] 20 fluorine-containing alkyl group, It is the unit which has cyclic structure to an ester part, and the cyclic structure is acrylic resin which has at least the unit which has for example, the fluorine-containing benzene ring, a fluorine-containing cyclopentane ring, a fluorine-containing cyclohexane ring, a fluorine-containing cycloheptane ring, etc. as a copolymerization unit. Moreover, the ester of the acrylic acid whose ester part is t-butyl ester group of a ** fluorine, or a methacrylic acid etc. is usable.

[0012] If a typical thing is especially illustrated in the form of a monomer among such units 2, 2, and 2-trifluoro ethyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, Heptafluoro isopropyl acrylate, 1, and 1-dihydroheptafluoro-n-butyl acrylate, 1, 1, 5-trihydro octafluoro-n-pentyl acrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro trideca fluoro-n-octyl acrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro heptadeca fluoro-n-decyl acrylate, 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl methacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl methacrylate, Heptafluoro isopropyl methacrylate, 1, and 1-dihydroheptafluoro-n-butyl methacrylate, 1, 1, 5-trihydro octafluoro-n-pentyl methacrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro trideca fluoro-n-octyl methacrylate, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro heptadeca fluoro-n-DESHIRU methacrylate, perfluoro cyclohexyl methyl acrylate, perfluoro cyclohexyl methyl methacrylate, etc. are mentioned. Moreover, independent use or two or more sorts of concomitant use are sufficient as these compounds.

[0013] In the constituent of this invention, for the purpose to which the solubility over an alkaline water solution is efficiently changed according to an operation of an acid, the unit based on the acrylic ester or methacrylic ester which has a fluorine-containing isopropyl group to an ester part which was illustrated above is more desirable, and the unit based on the fluorine system compound which has a fluorine atom in the cyclic structure of an ester part is preferably adopted for the purpose which raises dry etching-proof nature.

[0014] Although it is usable without a limit if fluorine-containing acrylic ester or fluorine-containing methacrylic ester, and copolymerization are possible as a monomer which can be used in order to form the acrylic resin furthermore applied to this invention For the purpose which raises the transparency in VUV wavelength more 3, 3, and 3-trifluoro-2-trifluoromethyl propene (hexafluoro isobutene), The compound which trifluoromethyl radicals, such as hexafluoroacetone and a hexafluoro propene, coupled directly with the polymerization nature double bond, Moreover, alpha and alpha-screw (trifluoromethyl) benzyl content compound can use it for the polymerization nature compound and pan which have four trifluoromethyl radicals in one molecule like screw (1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl) itaconate suitably.

[0015] Moreover, the following compounds usually used for well-known acrylic resin in addition to this are also usable suitably. For example, methyl bitter taste relay TOTO or methacrylate, ethyl acrylate, or methacrylate, n-propylacrylate or methacrylate, isopropyl acrylate, or methacrylate, n-butyl acrylate or methacrylate, isobutyl acrylate, or methacrylate, n-hexyl acrylate or methacrylate, n-octyl acrylate, or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methacrylate, laurylacrylate, or methacrylate, The alkyl ester of acrylic acids, such as 2-hydroxyethyl acrylate or methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, or methacrylate, or a methacrylic acid, Acrylate or methacrylate containing ethylene glycol, propylene glycol, and a tetramethylene glycol radical, Furthermore, acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, Partial saturation amides, such as N-methylol methacrylamide and diacetone acrylamide, Acrylonitrile, a methacrylonitrile, styrene, hydroxystyrene, There are fluoro olefins, such as vinyl ether, such as vinyl ester, such as a maleic anhydride and vinyl acetate, a vinyl chloride, and ethyl vinyl ether, tetrafluoroethylene, and chlorotrifluoroethylene. Under the present circumstances, halogens, such as chlorine and a fluorine, may permute partially. Furthermore, vinylsilane, the acrylic acid, or methacrylic ester of alkoxysilane content can also be

used.

[0016] Moreover, in order to make dry etching-proof nature, adhesion, spreading homogeneity, and solvent solubility balance on high level It is more advantageous to consider as the homopolymer or copolymer which includes the acrylic ester or the methacrylic ester unit which makes an ester part the radical which has a fluorine atom in beyond 30 mol %. By the radical which may raise the well-known dry etching-proof nature used by the positive resist of a chemistry magnification mold in that case, or the dissolution control radical to the alkaline water solution of acid dissociation nature Acrylic-acid [from which the carboxyl group was protected], or methacrylic-acid;, for example, t-butyl acrylate, or methacrylate, 3-oxocyclohexyl acrylate or methacrylate, adamantyl acrylate, or methacrylate, Cyclohexyl acrylate or methacrylate, tricyclo decanil acrylate, or methacrylate, Moreover, ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid [for giving the fusibility to an alkaline water solution],, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. can be used.

[0017] for obtaining the acrylic ester or the methacrylic ester polymer (A) which makes an ester part the radical which has the fluorine atom made into the purpose from various kinds of monomers mentioned above -- said fluorine-containing (meta) acrylic ester -- the 10 - 100 weight section -- what is necessary is just to carry out copolymerization of the 30 - 100 weight section, and the other reaction components 0.1 - 70 weight sections preferably, so that the total quantity of these overall reaction component may serve as the 100 weight sections

[0018] When the amount of the fluorine-containing (meta) acrylic ester used is under 10 weight sections, the light transmittance of a vacuum-ultraviolet field is inadequate.

[0019] And what is necessary is just to carry out under existence of a radical polymerization initiator or the source of radical initiation by actuation of either a batch process, half-continuous system or continuous system with well-known polymerization methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, or an emulsion polymerization, in order to prepare the polymer (A) concerning this invention.

[0020] Although not limited especially as a radical polymerization initiator, an azo system compound, a peroxide system compound, and a redox system compound are mentioned as an example, and azobisisobutyronitril, t-butylperoxy perpivalate, a benzoyl peroxide, etc. are especially desirable.

[0021] Especially the reaction container used for a polymerization reaction is not limited. Moreover, a polymerization solvent may be used in a polymerization reaction. As a polymerization solvent, what does not check a radical polymerization is desirable, and alcohols solvents, such as hydrocarbon systems, such as ketone systems, such as ester systems, such as ethyl acetate and n-butyl acetate, an acetone, and methyl isobutyl ketone, toluene, and a cyclohexane, isopropyl alcohol, and ethylene glycol monomethyl ether, etc. are typical. Moreover, even if these solvents mix two or more kinds even when they are independent or, they can be used. Moreover, a regulator like a mercaptan may be used together. The reaction temperature of a copolymerization reaction is suitably changed by a radical polymerization initiator or the source of radical polymerization initiation, its 20-200 degrees C are usually desirable, and its 50-140 degrees C are especially desirable.

[0022] Thus, although all of a well-known approach can be used as an approach of

removing the organic solvent or water which is a medium from the solution or dispersion liquid of the polymer (A) concerning this invention obtained, if an example is given, there are approaches, such as a heating distillate under reprecipitation filtration or reduced pressure.

[0023] and -- as the number average molecular weight of the polymer (A) concerning this invention obtained -- usually -- 1,000-100,000 -- the range of 3,000-50,000 is preferably suitable.

[0024] There is especially no limit about the photo-oxide generating agent (B) used for this invention constituent, and although used as an acid generator of a chemistry magnification mold resist, it can be used from inside, being able to choose the thing of arbitration. There are some which are shown below as an example of such an acid generator.

[0025] Bis-sulfonyl diazomethane;, for example, screw (p-tosyl) diazomethane, screw (1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, screw (2, 4-dimethylphenyl sulfonyl) diazomethane, etc.

[0026] Nitrobenzyl derivative;, for example, p-toluenesulfonic-acid 2-nitrobenzyl, p-toluenesulfonic acid 2, 6-dinitro benzyl, etc.

[0027] Sulfonates;, for example, pyrogalloltrimesylate, pyrogallol tritosylate, etc.

[0028] Onium salts;, for example, diphenyliodonium hexafluorophosphate, phenyliodonium (4-methoxyphenyl) trifluoromethane sulfonate, screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium hexafluorophosphate, diphenyl (4-methoxyphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, diphenyl (p-tert-buthylphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, etc.

[0029] Benzoin tosylate;, for example, benzoin tosylate, alpha-methyl benzoin tosylate, etc.

[0030] Halogen content triazine compound;, 2-(4-methoxyphenyl)-4 [for example,], 6-(Bisto RIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy naphthyl)-4, 6-(Bisto RIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(2-furil) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-methyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2 and 4, 6-tris (2, 3-dibromopropyl)-1,3,5-triazine, tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate, etc.

[0031] Cyano group content oxime sulfonate compound;, for example, alpha-(p-toluenesulfonyloxy imino)-benzyl cyanide, alpha-(p-chlorobenzene sulfonyloxy imino)-benzyl cyanide, alpha-(4-nitrobenzene sulfonyloxy imino)-benzyl cyanide, alpha-(4-nitroglycerine-2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy imino)-benzyl cyanide, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-chloro benzyl cyanide, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 4-dichloro benzyl cyanide, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 6-dichloro benzyl cyanide, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, alpha-(2-chlorobenzene sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-chain-2-IRUASETO nitril, alpha-(4-dodecylbenzene sulfonyloxy imino)-benzyl cyanide, alpha-[(p-toluenesulfonyloxy imino) -4-methoxyphenyl] acetonitrile, The well-known oxime sulfonate of a publication etc. is in JP,60-65072,A, such as alpha-[(dodecylbenzene sulfonyloxy imino) -4-methoxyphenyl] acetonitrile and

an alpha-(tosyloxy imino)-4-thienyl cyanide.

[0032] moreover, as an example of other oxime sulfonate compounds An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cycloheptenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo OKUTE nil acetonitrile, An alpha-(trifluoromethylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(trifluoromethylsulfonyloxyimino)-cyclohexyl acetonitrile, An alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-ethyl acetonitrile, an alpha-(propylsulfonyloxyimino)-propyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-cyclopentyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-cyclohexyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(isopropyl sulfonyloxy imino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(n-butyl sulfonyloxy imino)-1-cyclopentenyl acetonitrile, An alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, An alpha-(isopropyl sulfonyloxy imino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, an alpha-(n-butyl sulfonyloxy imino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, etc. are mentioned.

[0033] Furthermore, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(trifluoromethylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile, alpha-(trifluoromethylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, Alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(propylsulfonyloxyimino)-4-methylphenyl acetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-BUROMO phenylacetonitrile, etc. are mentioned. In these acid generators, onium salts and a cyano group content oxime sulfonate compound are desirable.

[0034] In this invention constituent, an acid generator may be used independently, and you may use combining two or more sorts, and the content is usually chosen in the range of 0.5 - 20 weight section to the resinous principle 100 weight section. If under the 0.5 weight section of image formation nature is [this amount] inadequate and it exceeds 20 weight sections, a uniform solution will be hard to be formed, and the inclination for preservation stability to fall is seen.

[0035] As for this invention constituent, it is desirable to use each above-mentioned component in the use in the form of the solution which dissolved in the solvent. As an example of such a solvent, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as methyl isoamyl ketone and 2-heptanone, ethylene glycol, Ethylene glycol monoacetate, diethylene-glycol, and diethylene-glycol monoacetate, Propylene glycol and propylene glycol monoacetate, dipropylene glycol, Or the monomethyl ether of dipropylene glycol monoacetate, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ring type ether like dioxane, methyl lactate and ethyl lactate, methyl acetate, Ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, methoxy methyl propionate, Aromatic series system solvents, such as ester, such as ethoxy ethyl propionate, a xylene, and toluene, Fluorine system solvents, such as chlorofluorocarbon, a chlorofluorocarbon-replacing material, a perfluoro compound, and hexafluoro isopropyl alcohol, a petroleum naphtha solvent, a paraffin series solvent of a TAPEN system which is a high boiling point weak solvent in order to raise spreading nature, etc. are usable. These may be used

independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0036] The additional resin for improving the engine performance of the additive which has a miscibility by request further, for example, the resist film, a quencher, a plasticizer, a stabilizer, a coloring agent, a surface active agent, a thickener, a leveling agent, a defoaming agent, a compatibilizer, an adherence agent, an antioxidant, etc. can make this invention constituent contain an additive variously.

[0037] It is suitable for exposure light with the wavelength of 1nm band - 190nm band, Xe2 excimer-laser light, F2 excimer-laser light, Kr2 excimer-laser light, ArKr excimer laser light, Ar2 excimer-laser light, or soft X ray is specifically mentioned as such an exposure light, and the positive-resist constituent of this invention is especially suitable for F2 excimer-laser light.

[0038] As operation of this invention constituent, although the resist pattern formation approach of the conventional photoresist technique is used, in order to carry out suitably, apply the solution of this resist constituent with a spinner etc., dry and a sensitization layer is made to form on a base material like a silicon wafer first, and through a desired mask pattern, excimer laser light is irradiated and is heated with an aligner etc. to this. Subsequently, the development of this is carried out using a developer, for example, an alkaline water solution like a 0.1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution etc. A pattern faithful to a mask pattern can be obtained by this formation approach.

[0039]

[Effect of the Invention] The positive-resist constituent of this invention is a chemistry magnification mold, and is especially used to F2 excimer-laser light suitable for manufacture of VUV light, the semiconductor device as which micro-machining is required as a positive resist of a chemistry magnification mold with it. [high and transparency and] [high sensitivity]

[0040]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0041] [Example 1] 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate (3FMA) 16.5g, t-butyl methacrylate (t-BuMA) 2.7g, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) 0.8g, 0.11g (t-BuPPV) of t-butylperoxy perpivalate, and 30g of butyl acetate were extracted in the container made from stainless steel of content volume 100mL, after repeating a degassing-nitrogen purge 3 times, the container was sealed, and the 60-degree C constant temperature bath performed the polymerization for 20 hours. After polymerization termination, a lot of hexanes were filled with contents, and the solid-state was obtained. Subsequently, this was dissolved in the acetone, it reprecipitated by the hexane, and 14g of purification polymers was obtained.

[0042] When the tetrahydrofuran (THF) was measured as a solvent, having used polystyrene as the standard sample for the molecular weight of the obtained polymer by the gel permeation chromatography fee, it was number-average-molecular-weight (Mn) 32,000 and weight-average-molecular-weight (Mw) 60,000.

[0043] [Examples 2-9 and example 1 of a comparison] It reacted like the example 1 by the formula which shows the amount of the class of monomer, an amount, an initiator, and a solvent etc. in Table 1, and the polymer was obtained. The physical properties of the obtained polymer are shown in Table 1.

[0044]
[Table 1]

[0045]
3FMA(s): 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate 6FIPMA: 1 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro isopropyl methacrylate 6FIPA:1, 1, 1, 3 and 3, 3-hexafluoro isopropyl acrylate 7FMA:heptafluoro isopropyl methacrylate 17FMA:1, 2, 2-trifluoromethyl propene bis-6 FIP-I:screw (3[1, 1, 1, 3, 3, and]-hexafluoro isopropyl) itaconate 6FCMA: 2-tetrahydro heptadeca fluoro-n-DESHIRU methacrylate HFIB: -- 3, 3, and 3-trifluoro - 2 and 2 -- alpha and alpha-screw Benzyl methacrylate t-BuMA: (Trifluoromethyl) t-butyl methacrylate t-BuA: t-butyl acrylate CHMA: Cyclohexyl methacrylate ADMA: Adamanthyl methacrylate HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate MAA -- :methacrylic-acid AA:acrylic-acid MMA:methyl-methacrylate t-BuPPV:t-butylperoxy perpivalate solubility: -- a polymer -- propylene-glycol-monomethyl-ether acetate -- Insoluble (x) to soluble (O) and any of these solvents, when dissolving 5g / 100g of solvents or more at a room temperature in diethylene-glycol wood ether (jig lime) or cyclohexanone butyl acetate.

[0046] 157nm transparency: Measure the film of 1000A of thickness with a vacuum-ultraviolet spectroscopy.

[Example 10] The example of the pattern formation approach using the positive-resist constituent of this invention is explained hereafter, referring to drawing 1 (a) - (b).

[0047] First, the fluorine-containing acrylic resin obtained in the example 3 was

dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate as a positive-resist constituent, the triphenylsulfonium triflate made from green chemistry (TPS105) was mixed at a rate of 1 weight section to the fluorine-containing acrylic resin 100 weight section as an acid generator to the pan which produced the solution 8% of the weight, and the resist solution was prepared.

[0048] Subsequently, as shown in drawing 1 (a), when rotation spreading of said resist solution was carried out on the semi-conductor substrate 1 using the spinner and it prebaked for 60 seconds at 110 degrees C, the resist film 2 of 3000A thickness was obtained. Since base resin is alkali poor solubility, the resist film 2 is alkali poor solubility. Next, as shown in drawing 1 (b), through the mask 3 which drew the desired pattern to the resist film 2, 157nm F2 excimer-laser light 4 was irradiated, and adhesion exposure was performed. Next, as shown in drawing 1 (c), the semi-conductor substrate 1, as a result the resist film 2 were heated for 60 seconds at 110 degrees C with the hot plate 5. If it does in this way, in order for the acid which base resin generated from the acid generator by F2 excimer-laser light 4 to decompose in exposure section 2a of the resist film 2, while changing to fusibility to an alkaline developer, unexposed section 2b of the resist film 2 is to an alkali developer in the poorly soluble state. Subsequently, to the resist film 2, in 2.38% of the weight of the tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 60 seconds and it rinsed for 30 seconds. Consequently, only the exposure section 2a of the resist film 2 was developed, and as shown in drawing 1 (d), the resist pattern 6 of 0.20-micrometer line breadth of the rectangle configuration which consists of unexposed section 2b of the resist film 2 was obtained.

[Translation done.]



図 1 (a)

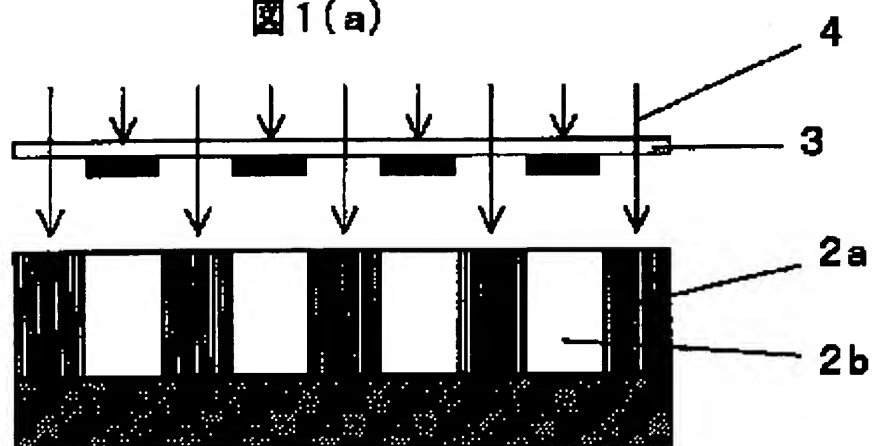


図 1 (b)

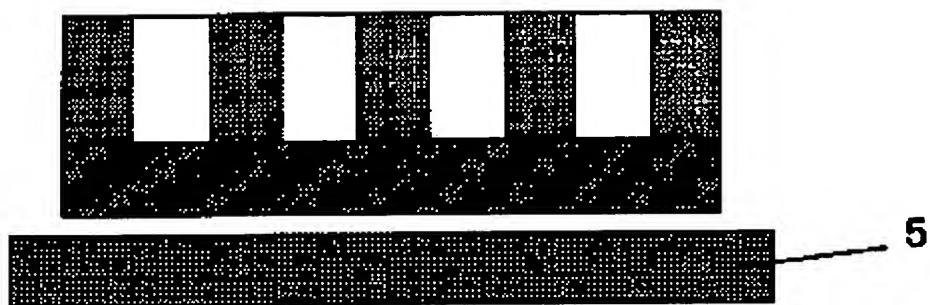


図 1 (c)

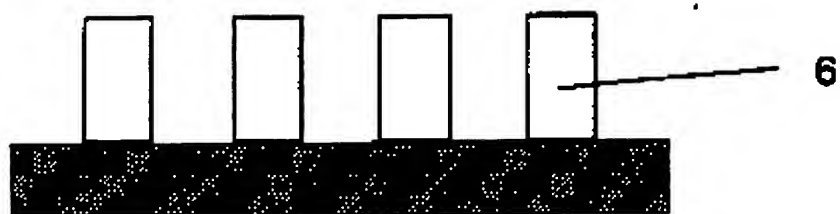


図 1 (d)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.